

**МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ  
МКХА**

# Метрологические характеристики МКХА

```
graph TD; A[Метрологические характеристики МКХА] --> B[ТОЧНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ]; A --> C[ДОСТОВЕРНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ]; B --> D[Правильность результатов измерения]; B --> E[Прецизионность результатов измерения]; E --> F[Повторяемость результатов измерения]; E --> G[Воспроизводимость результатов измерения];
```

**ТОЧНОСТЬ  
ИЗМЕРЕНИЙ**

**ДОСТОВЕРНОСТЬ  
ИЗМЕРЕНИЙ**

Правильность  
результатов  
измерения

Прецизионность  
результатов  
измерения

Повторяемость  
результатов  
измерения

Воспроизводимость  
результатов  
измерения

# **Образцы для оценивания (ОО) показателей качества МКХА**

- Стандартный образец (СО);**
- Аттестованная смесь (АС).**

**Аттестованная смесь - смесь двух и более веществ (материалов), имеющая нормированные метрологические характеристики, устанавливаемые методом аттестации по процедуре приготовления, и создаваемая на месте применения в соответствии с регламентированной и утвержденной методикой**

# *Точность измерений*

**Характеристика качества измерений, отражающая близость к нулю погрешности его результата**

**Чем меньше результат измерения отклоняется от истинного значения величины, то есть чем меньше его погрешность, тем выше точность измерения, независимо от того, является ли погрешность систематической, случайной или содержит ту и другую составляющие**

# Точность методики анализа

Показатель качества	Формы представления показателей качества методики анализа	Форма оценки показателя качества
Показатель точности методики анализа-приписанная характеристика погрешности методики анализа	<p>Границы (<math>\Delta_{\text{н}}</math>, <math>\Delta_{\text{в}}</math>), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа находится с принятой вероятностью <math>P</math>, или <math>\pm\Delta</math>, <math>P</math>, при <math>\Delta =  \Delta_{\text{н}}  = \Delta_{\text{в}} = Z\sigma(\Delta)</math>, где <math>Z</math>— квантиль распределения, зависящий от его типа и принятой вероятности <math>P</math>.</p>	Интервальная оценка
	<p>Среднее квадратическое отклонение <math>\sigma(\Delta)</math> погрешности результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику анализа</p>	Точечная оценка

## *Правильность*

**Характеризует степень близости среднего арифметического значения большого числа результатов измерений к истинному значению и оценивается смещением среднего арифметического значения при многократных измерениях ФВ от истинного значения**

**Показателем правильности измерений является значение систематической погрешности.**

***Систематическая погрешность*** — это составляющая погрешности измерения, которая остается постоянной или закономерно изменяется при повторных измерениях одной и той же величины.

---

**1. Погрешности, природа которых известна и которые могут быть достаточно точно определены**

---

**2. Погрешности известного происхождения, но неизвестной величины**

---

**3. Погрешности, о существовании которых мы не подозреваем, хотя их величина может быть значительной**

**ИСКЛЮЧЕННЫЕ**

**НЕИСКЛЮЧЕННЫЕ**

*При оценки правильности* в качестве истинного значения используют опорное значение, т.е. значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения:

- 1. теоретическое или установленное значение, базирующееся на научных принципах;**
- 2. приписанное или аттестованное значение, базирующееся на экспериментальных работах;**
- 3. математическое ожидание измеряемой характеристики, т. е. среднее значение заданной совокупности результатов измерений**

# Правильность методики анализа

Показатель качества	Формы представления показателей качества методики анализа	Форма оценки показателя качества
Показатель правильности методики анализа - приписанная характеристика систематической погрешности методики анализа	Среднее квадратическое отклонение неисключенной систематической погрешности методики анализа - $\sigma_c$	Точечная оценка
характеристика систематической погрешности методики анализа	Границы ( $\Delta_{c.H}, \Delta_{c.B}$ ), в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью $P$ или $\pm \Delta_c$ , $P$ , где $\Delta_{c.B} =  \Delta_{c.H}  = \Delta_c = Z\sigma_c$	Интервальная оценка

***Прецизионность результатов измерений*** – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

**Прецизионность зависит только от случайных погрешностей**

– ***Повторяемость результатов измерений (сходимость измерений)*** - это близость друг к другу результатов измерений одной и той же величины, выполненных несколько раз одними и теми же СИ, одним и тем же методом, одним и тем же оператором в одинаковых условиях и с одинаковой тщательностью

# Повторяемость

Показатель качества	Формы представления показателей качества методики анализа	Форма оценки показателя качества
Показатель повторяемости методики анализа - приписанная характеристика случайной погрешности результатов единичного анализа, полученных в условиях	<i>Среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости - <math>\sigma_r</math>.</i>	Точечная оценка
	<i>Предел повторяемости для <math>n</math> результатов параллельных определений, регламентируемых методикой анализа- <math>r_n</math></i>	Интервальная оценка

– *Воспроизводимость результатов измерений*  
(*воспроизводимость измерений*) - это близость результатов измерений одной и той же величины, полученных в различных местах, разными СИ, разными операторами, в разное время, но приведенных по одной методике в одних и тех же условиях измерений (температуре, давлению, влажности и др.)

Воспроизводимость и сходимость оцениваются средними квадратическими погрешностями результатов измерений.

*Случайные погрешности* являются следствием многих причин, предусмотреть влияние которых при данном измерении оказывается невозможным.

Оценку случайных погрешностей производят с помощью математической статистики по результатам многократных измерений.

Большинство встречающихся на практике случайных величин, в том числе случайные погрешности измерений, распределено по нормальному закону (закону Гаусса).

**Плотность нормального распределения для случайной величины  $X$  описывается уравнением:**

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi S^2}} e^{-\frac{(x-M)^2}{2S^2}}$$

**где:  $M$  - математическое ожидание случайной величины;  $S^2$  - дисперсия.**

**Математическое ожидание случайной величины - это наиболее вероятное ее значение и при многократных измерениях приблизительно равно среднеарифметическому значению из этого числа измерений**

$$M = X_{\text{ист}} \approx |X_{\text{ср}}|$$

**Дисперсия является мерой рассеивания, имеет размерность квадрата измеряемой физической величины. С точки зрения размерности она не совсем удобна в качестве характеристики рассеивания (а значит и случайной погрешности).**

**На практике чаще используют положительное значение корня квадратного из дисперсии — среднее квадратическое отклонение (СКО) результатов наблюдений:**

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{cp})^2}{n - 1}}$$

# Воспроизводимость

Показатель качества	Формы представления показателей качества методики анализа	Форма оценки показателя качества
Показатель воспроизводимости методики анализа - приписанная характеристика случайной погрешности результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости	<i>Среднее квадратическое отклонение всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости - <math>\sigma_R</math></i>	Точечная оценка
	<i>Предел воспроизводимости для результатов анализа- <math>R</math></i>	Интервальная оценка

➤ **Достоверность измерений** определяет степень доверия к результату измерения и характеризует близость к нулю случайной или неисключенной систематической погрешности.

Количественным выражением

достоверности - доверительная вероятность, с которой истинное значение измеряемой величины находится в пределах интервала от  $x_H = x - \Delta$  до  $x_B = x + \Delta$ .

$$P\{x_H < x < x_B\} = 1 - \alpha,$$

где  $\alpha$  — уровень значимости;  $x_H, x_B$  — нижняя и верхняя границы интервала, в котором находится истинное значение

**ОЦЕНКА  
ПОКАЗАТЕЛЕЙ  
КАЧЕСТВА  
МКХА**

# 1. Оценка показателей прецизионности МКХА

Номер опыта	Номер лабора- тории (лабо- ранта)	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости					Среднее значение $X_{ml}$	Выбо- рочная диспер- сия, $S^2_{ml}$
		1	...	$i$	...	$n$		
1	1	$X_{111}$	...	$X_{11i}$	...	$X_{11n}$	$X_{11}$	$S^2_{11}$
	...	...	...	...	...	...	...	...
	$l$	$X_{1l1}$	...	$X_{1li}$	...	$X_{1ln}$	$X_{1l}$	$S^2_{1l}$
...	...	...	...	...	...	...	...	...
$m$	1	$X_{m11}$	...	$X_{m1i}$	...	$X_{m1n}$	$X_{m1}$	$S^2_{m1}$
	...	...	...	...	...	...	...	...
	$l$	$X_{ml1}$	...	$X_{mli}$	...	$X_{mln}$	$X_{ml}$	$S^2_{ml}$

**$n$  – число параллельных определений;**

**$m$  – количество образцов;**

**$l$  – число лабораторий (лаборантов)**

# 1.1. Повторяемость

Показатель качества	Формы представления показателей качества методики анализа	Форма оценки показателя качества
Показатель повторяемости методики анализа - приписанная характеристика случайной погрешности результатов единичного анализа, полученных в условиях	<i>Среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости - <math>\sigma_r</math>.</i>	Точечная оценка
	<i>Предел повторяемости для <math>n</math> результатов параллельных определений, регламентируемых методикой анализа- <math>r_n</math></i>	Интервальная оценка

# Порядок расчета *СКО* результатов единичного анализа, $\sigma_r$ .

**1. Среднее арифметическое значение величины**

$$X_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{mli}}{N} \quad (1)$$

**2. Дисперсия результатов единичного анализа содержания компонента в  $m$ -м образце, полученных в условиях повторяемости (параллельных определений)**

$$S_{ml}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{mli} - X_{ml})^2}{N - 1} \quad (2)$$

### 3. Проверка гипотезы о равенстве генеральных дисперсий по критерию Кохрена $G_{m(max)}$

- Критерий Кохрена рассчитывают по формуле

$$G_{m(max)} = \frac{(S_{ml}^2)_{max}}{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2} \quad (3)$$

$(S_{ml}^2)_{max}$  – максимальная дисперсия.

- Находят табличное значение  $G_{табл}$  при числе степеней свободы  $\nu = N - 1$  и  $f = L$ .

$f$	$\nu = N - 1$				
	1	2	3	4	5
2	0,999	0,975	0,939	0,906	0,877
3	0,967	0,871	0,798	0,746	0,707
4	0,906	0,768	0,684	0,629	0,590
5	0,841	0,684	0,598	0,544	0,506

• **Сравнивают расчетное значение критерия Кохрена  $G_{m(\max)}$  с табличным значением критерия  $G_{\text{табл}}$**

**Если  $G_{m(\max)} > G_{\text{табл}}$ , то соответствующее  $(S^2_{ml})_{\max}$  из дальнейших расчетов исключают и процедуру повторяют с неисключенными значениями до тех пор, пока не получат**

$$G_{m(\max)} \leq G_{\text{табл}}$$

**Неисключенные из расчетов выборочные дисперсии  $S^2_{ml}$  считают однородными**

**4. Рассчитывают СКО ( $S_{rm}$ ), характеризующие повторяемость результатов единичного анализа содержания компонента в  $m$ -м образце, по формуле**

$$S_{rm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} S_{ml}^2}{L'}} \quad (4)$$

**где в числе слагаемых нет отброшенных значений и  $L'$  – число неотброшенных дисперсий.**

**5. Показатель повторяемости методики анализа ( $\sigma_{rm}$ ) для содержания, соответствующего содержанию компонента в  $m$ -м ОО, принимают равным  $S_{rm}$ :**

$$\sigma_{rm} \approx S_{rm} \quad (5)$$

## Пример

Результаты определения никеля в стандартном образце сплава, полученные в условиях повторяемости и воспроизводимости представлены в таблице. Содержание никеля согласно паспорту образца - 12.38%. Паспортное содержание никеля считаем действительным значением.

Лабо- ратория	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости					Сред- нее значе- ние $X_{ml}$	Выбо- рочная диспер- сия, $S^2_{ml}$
	1	2	3	4	5		
1	12,15	12,04	12,12	12,08	12,16	12,11	0,0025
2	12,36	12,48	12,46	12,52	12,38	12,44	0,0046
3	12,23	12,38	12,34	12,28	12,37	12,32	0,0041
4	12,39	12,41	12,44	12,36	12,5	12,42	0,0029
Сумма							0,0140

## Пример

Результаты определения никеля в стандартном образце сплава, полученные в условиях повторяемости и воспроизводимости представлены в таблице. Содержание никеля согласно паспорту образца - 12.38%. Паспортное содержание никеля считаем действительным значением.

Лабо- ратория	Номер результата единичного анализа, полученного в условиях повторяемости					Сред- нее значе- ние $X_{ml}$	Выбо- рочная диспер- сия, $S^2_{ml}$
	1	2	3	4	5		
1	12,15	12,04	12,12	12,08	12,16	12,11	0,0025
2	12,36	12,48	12,46	12,52	12,38	12,44	0,0046
3	12,23	12,38	12,34	12,28	12,37	12,32	0,0041
4	12,39	12,41	12,44	12,36	12,5	12,42	0,0029
Сумма							0,0140

# Критерий Кохрена

$$G_{m(max)} = \frac{(S_{ml}^2)_{max}}{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2} = 0,329$$

$G_{табл} = 0,544$ .  $G_{m(max)} \leq G_{табл}$  гипотеза о равенстве генеральных дисперсий принимается.

СКО ( $S_{rm}$ ), характеризующие повторяемость результатов единичного анализа

$$S_{rm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} S_{ml}^2}{L'}} = 0,059$$

Показатель повторяемости методики анализа

$$\sigma_{rm} \approx S_{rm} = 0,06$$

## 1.2. Воспроизводимость

Показатель качества	Формы представления показателей качества методики анализа	Форма оценки показателя качества
Показатель воспроизводимости методики анализа - приписанная характеристика	<i>Среднее квадратическое отклонение всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости - <math>\sigma_R</math></i>	Точечная оценка
случайной погрешности результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости	<i>Предел воспроизводимости для результатов анализа- <math>R</math></i>	Интервальная оценка

## 1.2. Воспроизводимость

Показатель качества	Формы представления показателей качества методики анализа	Форма оценки показателя качества
Показатель воспроизводимости методики анализа - приписанная характеристика случайной погрешности результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости	<i>Среднее квадратическое отклонение всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости - <math>\sigma_R</math></i>	Точечная оценка
	<i>Предел воспроизводимости для результатов анализа- <math>R</math></i>	Интервальная оценка

## Порядок расчета $\sigma_R$

- среднее значение результатов анализа  $X_m$ , полученных в условиях воспроизводимости

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_{ml}}{L} \quad (6)$$

- СКО  $S_m$  результатов анализа:

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L - 1}} \quad (7)$$

➤ проверка средних значений ( $X_{ml}$ ) на наличие выбросов по критерию Граббса.

• для результатов анализа каждого образца находят максимальное  $X_{m,max}$  и минимальное  $X_{m,min}$  значения.

• рассчитывают статистики Граббса:

$$GR_{m,max} = \frac{X_{m,max} - X_m}{S_m} \quad (8, a)$$

$$GR_{m,min} = \frac{X_m - X_{m,min}}{S_m} \quad (8, б)$$

•• определяют табличное значение  $GR_{\text{табл}}$  для числа степеней свободы  $f = L$  и принятой доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

$f$	$GR_{\text{табл}}$
3	1,155
4	1,481
5	1,715

• сравнивают расчетные значения с табличными значениями  $GR_{m,max}$  и  $GR_{m,min}$  с табличным значением  $GR_{табл}$

Если  $GR_{m,max} > GR_{табл}$  или/и  $GR_{m,min} > GR_{табл}$ , то соответствующие результаты  $X_{m,max}$  или/и  $X_{m,min}$  из дальнейших расчетов исключают.

Проверку по критерию Граббса продолжают до тех пор, пока не будут выполнены условия:

$$GR_{m,max} \leq GR_{табл} \text{ и } GR_{m,min} \leq GR_{табл}$$

□ выборочное СКО результатов анализа  $m$ -го ОО, полученных в условиях воспроизводимости ( $S_{Rm}$ ) по формуле

$$s_{Rm} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{n-1} + \frac{1}{n} + \frac{1}{n} s_{Rm}^2} \quad (9)$$

где  $n$  – число параллельных определений, предусмотренных МКХА.

□ Показатель воспроизводимости методики анализа ( $\sigma_{Rm}$ ) принимают равным  $S_{Rm}$ :

$$\sigma_{Rm} \approx S_{Rm} \quad (10)$$

**Предел повторяемости ( $r_{nm}$ ) и предел воспроизводимости ( $R_m$ ) - расхождения между результатами измерений в соответствующих условиях.**

**Предел повторяемости ( $r_{nm}$ ) для содержания, соответствующего содержанию компонента в  $m$ -м ОО, рассчитывают по формуле**

$$r_{nm} = Q(P, n)\sigma_{rm}, \quad (11)$$

**Предел воспроизводимости ( $R_m$ ) для содержания, соответствующего содержанию компонента в  $m$ -м ОО, рассчитывают по формуле**

$$R_m = Q(P, l)\sigma_{Rm}. \quad (12)$$

***n* — число параллельных определений,  
предусмотренных МКХА**

$$Q(P, n) = 2,77 \text{ при } n = 2, P = 0,95;$$

$$Q(P, n) = 3,31 \text{ при } n = 3, P = 0,95;$$

$$Q(P, n) = 3,63 \text{ при } n = 4, P = 0,95;$$

$$Q(P, n) = 3,86 \text{ при } n = 5, P = 0,95.$$

## Продолжение примера

Среднее значение результатов анализа  $X$ ,  
полученных в условиях воспроизводимости

$$X = \frac{\sum_{l=0}^L X_l}{L} = 12,323$$

СКО результатов анализа

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_l - X)^2}{L - 1}} = 0,151$$

Критерий Граббса  $Gr_{\text{табл}} = 1,481$

$$GR_{\text{max}} = \frac{X_{\text{max}} - X}{S_m} = 0,778$$

$$GR_{\text{min}} = \frac{X - X_{\text{min}}}{S_m} = 1,407$$

$$GR_{\text{max}} \leq GR_{\text{табл}} \text{ и } GR_{\text{min}} \leq GR_{\text{табл}}$$

**Выборочное СКО результатов анализа по уравнению (8) при  $n=2$ ,  $N=5$**

$$S_R = 0,159$$

**Показатель воспроизводимости методики анализа**

$$\sigma_{Rm} \approx S_{Rm} = 0,159$$

$$Q(P, n) = 2,77 \text{ при } n = 2 (l = 2), P = 0,95$$

*Предел повторяемости*

$$r = Q(P, n)\sigma_r = 0,16$$

*Предел воспроизводимости*

$$R = Q(P, l)\sigma_R = 0,44$$

# 2. Оценка правильности МКХА

# Правильность методики анализа

Показатель качества	Формы представления показателей качества методики анализа	Форма оценки показателя качества
Показатель правильности методики анализа - приписанная характеристика систематической погрешности методики анализа	Среднее квадратическое отклонение неисключенной систематической погрешности методики анализа - $\sigma_c$	Точечная оценка
характеристика систематической погрешности методики анализа	Границы ( $\Delta_{c.H}, \Delta_{c.B}$ ), в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью $P$ или $\pm \Delta_c$ , $P$ , где $\Delta_{c.B} =  \Delta_{c.H}  = \Delta_c = Z\sigma_c$	Интервальная оценка

# *Границы ( $\Delta_{\text{с.н}}$ , $\Delta_{\text{с.в}}$ ) систематической погрешности методики анализ*

**представляет собой верхнюю ( $\Delta_{\text{с.в } m}$ ) и нижнюю ( $\Delta_{\text{с.н } m}$ ) границы, в которых неисключенная систематическая погрешность методики анализа для содержания, соответствующего содержанию компонента в  $m$ -м ОО, находится с принятой вероятностью  $P=0,95$**

## Порядок расчета

- математическое ожидание систематической погрешности методики анализа ( $\Theta_m$ ) - разность между средним значением результатов анализа  $X_m$  и аттестованным значением  $m$ -го ОО ( $C_m$ )

$$\Theta_m = X_m - C_m, \quad (13)$$

- дисперсия средних арифметических значений результатов единичного анализа  $X_{ml}$  относительно среднего значения результатов анализа  $X_m$

$$S_m^2 = \frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1}$$

(14)

□ проверка значимость вычисленных значений  $\Theta_m$  по критерию Стьюдента ( $t_m$ )

$$t_m = \frac{|\Theta_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}}}, \quad (15)$$

$\Delta_{om}$  - погрешность аттестованного значения  $m$ -го ОО.

Полученное значение  $t_m$  сравнивают с  $t_{\text{табл}}$  при числе степеней свободы  $f = L - 1$  для доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Число степеней свободы, $f = L-1$	Критерий Стьюдента, $t_{\text{таб}}$	Число степеней свободы, $f = L-1$	Критерий Стьюдента, $t_{\text{таб}}$
1	12,71	4	2,776
2	4,30	5	2,570
3	3,18	6	2,446

**Если  $t_m > t_{\text{табл}}$ , то оценка систематической погрешности значима на фоне случайного разброса.**

**Принимаемые решения**

- введении поправки в результаты анализа**
- доработка методики.**

**Если  $t_m \leq t_{\text{табл}}$ , то оценка систематической погрешности незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае ее принимают равной нулю ( $\Theta_m = 0$ ).**

$$\Delta_{\text{с.в}} = |\Delta_{\text{с.н}}| = \Delta_{\text{с}} = 1,96 \sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{от}}^2}{3}} = 1,96\sigma_{\text{см}} \quad (16)$$

## Продолжение примера

**Математическое ожидание систематической погрешности методики анализа**

$$\Theta = X - C = 12,38 - 12,323 = 0,058$$

**Дисперсия средних арифметических значений результатов единичного анализа  $X_i$  относительно среднего значения результатов анализа  $X$   $S^2=0,23$**

**Критерий Стьюдента**

$$t = 0,851; \quad t_{\text{таб}} = 3,18; \quad t_m \leq t_{\text{табл}}, \quad \text{т.е.} \quad \Theta = 0.$$

**Отличие результата анализа от действительного значения незначимо, методика не содержит систематической погрешности**

**Границы ( $\Delta_{\text{с.н}}$ ,  $\Delta_{\text{с.в}}$ ) систематической погрешности методики анализ (уравнение 16)**

$$\Delta_{\text{с.в}} = |\Delta_{\text{с.н}}| = \Delta_{\text{с}} = 0,148$$

# 3. Оценка точности МКХА

### 3. Точность методики анализа

Показатель качества	Формы представления показателей качества методики анализа	Форма оценки показателя качества
Показатель точности методики анализа-приписанная характеристика погрешности методики анализа	<p>Границы (<math>\Delta_{\text{н}}</math>, <math>\Delta_{\text{в}}</math>), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа находится с принятой вероятностью <math>P</math>, или <math>\pm\Delta</math>, <math>P</math>, при <math>\Delta =  \Delta_{\text{н}}  = \Delta_{\text{в}} = Z\sigma(\Delta)</math>, где <math>Z</math>— квантиль распределения, зависящий от его типа и принятой вероятности <math>P</math>.</p>	Интервальная оценка
	<p>Среднее квадратическое отклонение <math>\sigma(\Delta)</math> погрешности результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику анализа</p>	Точечная оценка

**Верхнюю ( $\Delta_{В\ m}$ ) и нижнюю ( $\Delta_{Н\ m}$ ) границы, в которых погрешность результата анализа (для содержания, соответствующего содержанию определяемого компонента в  $m$ -м ОО) находится с принятой вероятностью  $P = 0,95$ , рассчитывают по формуле**

$$\Delta_{В\ m} = |\Delta_{Н\ m}| = \Delta_m = 1,96\sqrt{\sigma_{Rm}^2 + \sigma_{с\ m}^2} = 1,96\sigma_m(\Delta). \quad (17)$$

### **Продолжение примера**

$$\Delta_{В} = |\Delta_{Н}| = \Delta = 0,332=0,3$$

**Результат измерения:**

$$X = (2,318 \pm 0,332) \% = (2,3 \pm 0,3) \%$$

**Паспортное содержание никеля попадает в доверительный интервал**

## Продолжение примера

Верхняя ( $\Delta_{в m}$ ) и нижняя ( $\Delta_{н m}$ ) границы погрешности

$$\Delta_{в} = |\Delta_{н}| = \Delta = 0,332 \approx 0,3$$

Диапазон измерений, %	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$ , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при вероятности $P = 0,95$ ), $\pm \delta_c$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$ ), $\pm \delta$ , %
2-3	$\frac{\sigma_r 100}{C} = 0,5$	$\frac{\sigma_R 100}{C} = 1,3$		

# ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ КХА

**МИ 2881-2004. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа**

**Если документом на МКХА предусмотрено проведение параллельных определений, то проверку приемлемости результатов анализа, полученных в условиях повторяемости, осуществляют при получении каждого результата анализа рабочих проб.**

**Процедуры проверки приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, могут быть приведены в документе на МКХА, в соглашении между поставщиком и потребителем и т.п.**

# *Проверка приемлемости результатов единичных анализов, полученных в условиях повторяемости*

**1. Рассчитывают абсолютное расхождение ( $r_k$ ) между наибольшим  $X_{\max,n}$  и наименьшим  $X_{\min,n}$  из  $n$  регламентированных в МКХА результатов единичного анализа, выполненных для получения результата анализа.**

**2. В МКХА находят значение предела повторяемости ( $r$ ).**

**3. Сравнивают абсолютное расхождение ( $r_k$ ) с пределом повторяемости ( $r$ ).**

**Результаты КХА считаются приемлемыми, если выполнено условие**

$$r_k \leq r. \quad (18)$$

**За результат анализа принимают среднее арифметическое из  $n$  результатов единичного анализа  $X_i, i = 1, \dots, n$ :**

**При невыполнении условия (18) может быть принято одно из следующих решений :**

- ✓ Отказ от полученных результатов единичного анализа и проведение повторного анализа рабочей пробы.**
- ✓ Проведение дополнительных  $m$  параллельных определений, при этом  $m = n$ , если процедура получения результатов единичного анализа не является дорогостоящей;  $m = 1$ , если процедура является дорогостоящей.**

**За результат анализа принимают среднее арифметическое из  $n + m$  результатов единичного анализа при выполнении условия**

$$r_k' = X_{\max, n+m} - X_{\min, n+m} \leq CR_{0,95(n+m)},$$

**где  $X_{\max, n+m}$  - максимальный из  $n + m$**

**результатов единичного анализа;**

**$X_{\min, n+m}$  - минимальный из  $n + m$  результатов единичного анализа;**

**$CR_{0,95(n+m)}$  - значение критического диапазона для числа результатов единичного анализа  $n + m$ .**

$$CR_{0,95(n+m)} = Q(P; n') \cdot \sigma_r$$

**где  $n' = n + m$ ;**

**$\sigma_r$  - СКО повторяемости, установленное в МКХА**

## Пример 2.

**Определение массовой доли кремния в пробах технического алюминия спектральным методом**

**Процедура анализа не является дорогостоящей.**

**Исходные данные:**

**-  $n = 2$ ;**

**- предел повторяемости  $r = 0,17$ .**

**В условиях повторяемости получены следующие результаты единичного анализа:**

**$X_1 = 5,74 \%$  и  $X_2 = 5,56 \%$ .**

# Решение

**1. Абсолютное расхождение между максимальным и минимальным результатами единичного анализа рассчитывают по формуле**

$$r_k = 5,74 - 5,56 = 0,18 \%$$

**2. Фактическое значение абсолютного расхождения результатов единичного анализа превышает значение предела повторяемости:**

$$r_k > r_n.$$

**3. Дополнительно получают два результата единичного анализа:  $X_3 = 5,63 \%$  и  $X_4 = 5,68 \%$ .**

**4. Значение критического диапазона:**

$$CR_{0,95(4)} = Q(0,95; 4) \cdot \sigma_r = 3,63 \cdot 0,06 = 0,22 \%$$

**5. Абсолютное расхождение между максимальным и минимальным из четырех результатов единичного анализа:**

$$r'_k = 5,74 - 5,56 = 0,18 \%$$

**6. Фактическое значение абсолютного расхождения результатов единичного анализа не превышает значения критического диапазона:**

$$r'_k < CR_{0,95(4)}$$

**7. В качестве результата анализа принимают среднее арифметическое четырех результатов единичного анализа:**

$$X(4) = \frac{5,74 + 5,56 + 5,63 + 5,68}{4} = 5,65 \%$$

*Проверка приемлемости  
результатов анализа, полученных в  
условиях воспроизводимости*

**Результаты анализа  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$ , полученные в двух разных лабораториях, считают приемлемыми, если абсолютное расхождение между ними ( $R_k$ ) не превышает критической разности  $CD_{0,95}$ :**

$$R_k = |\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq CD_{0,95}$$

**При выполнении условия в качестве окончательного результата анализа используют общее среднее значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях.**

**Если представленные каждой из двух лабораторий результаты анализа получены в точном соответствии с МКХА, то критическая разность является пределом воспроизводимости и его значение может быть рассчитано по формуле**

$$R = CD_{0,95} = 2,77\sigma_R.$$

## Пример 3

**Определение массовой доли железа в пробах сплава рентгеноспектральным методом**

**Исходные данные:**

**-  $n = 2$ ;**

**- Предел воспроизводимости  $R = 0,55 \%$ .**

**- Результаты (среднее арифметическое двух результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости) :**

**- в первой лаборатории  $\bar{X}_1 = 3,30 \%$ ;**

**- во второй лаборатории  $\bar{X}_2 = 2,90 \%$ .**

## Решение

**1. Абсолютное расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, рассчитывают по формуле**

$$R_k = |\bar{X}_1 - \bar{X}_2| = 3,30 - 2,90 = 0,40 \%$$

**2.  $R_k < R$ .**

**Оба результата анализа признают приемлемыми.**

**3. Окончательный результат анализа:**

$$\bar{\bar{X}} = \frac{3,30 + 2,90}{2} = 3,10 \%$$

# НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ КХА

**Неопределенность  $u$  - параметр, связанный с результатом измерения, который характеризует дисперсию значений, которые могли быть приписаны измеряемой величине**

**Для характеристики неопределенности используются стандартное отклонение или ширина доверительного интервала**

**Количественно характеристики погрешности измерений и соответствующие виды неопределенности измерений совпадают.**